



## BERLIN OFFICE

JOACHIMSTALER STR. 34  
10719 BERLIN/GERMANY

TEL.: +49-(0)30-340 609-501  
FAX: +49-(0)30-340 609-512

## MAIN OFFICE

SIEBERTSTR. 3  
81675 MÜNCHEN/GERMANY

POB 86 07 67  
81634 MÜNCHEN/GERMANY

TEL.: +49-(0)89-413 04-0  
FAX: +49-(0)89-413 04-111  
FAX TRADEMARKS: /-400

patents@vossiusandpartner.com  
trademarks@vossiusandpartner.com  
www.vossiusandpartner.com

## BASEL OFFICE

NADELBERG 3  
4051 BASEL/SWITZERLAND

TEL.: +41-(0)61 560 1490  
FAX: +41-(0)61 560 1488

Opposition against EP Patent 1516938  
(Application No.: 03 76 0884.1)

Patentee: Nippon Steel Corporation

Opposition by: Corus UK Ltd., et al.

Your Ref.: NSC-M817-EP

Our Ref.: K3021 OPP(EP) S5

bw

Partial English translation of document E3 cited by  
Aktiengesellschaft der Dillinger Hüttenwerke

(...)

(57) Steel having a carbon equivalent below 0.41 for castings used at very low temperatures. The steel is used for castings intended for use at temperatures down to -60°C. Steel composition, wt%:

carbon	0.09 to 0.13
manganese	1.30 to 1.60
silicon	0.20 to 0.35
titanium	0.005 to 0.02
aluminium	0.02 to 0.04
chromium	max. 0.20
nickel	max. 0.20
copper	max. 0.20
molybdenum	max. 0.05
phosphorus	max. 0.015
sulfur	max. 0.015

wherein the carbon/manganese ratio is indicated in the following equation: (% Mn) = 6.6/0.343 - (°C) - 0.13.

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



## (12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz  
anerkannt nach dem Abkommen über die  
 gegenseitige Anerkennung von Urheber-  
 scheinen und anderen Schutzzdokumenten  
 für Erfindungen vom 18.12.1976

## PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 241 534 A3

4(51) C 22 C 38/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

FÜR GESETZLICHES VERFASSUNGSGESETZ UND VERWALTUNGSGESETZ

(21)	WP C 22 C / 262 095 7	(22)	16.06.83	(45)	17.12.88
(31)	PV8593-82	(32)	30.11.82	(33)	CS

(71) České výrobní družstvo s.r.o., Praha 9, U Kolbenky 159, CS  
 (72) Matula, František; Dipl.-Ing.; Levicák, Petr; Dipl.-Ing.; Balcar, Karel; Dipl.-Ing.; Stranský, Karel; Dr.; Dipl.-Ing.; Huta, Alois, Dipl.-Ing.; Vavřina, Juraj, Dipl.-Ing.; Kupka, František, CS

(89) • 230725, CS

(54) Stahl mit einem Kohlenstoffäquivalent unter 0,41 für Gußteile, die bei sehr niedrigen Temperaturen eingesetzt werden

(57) Stahl mit einem Kohlenstoffäquivalent unter 0,41 für Gußteile, die bei sehr niedrigen Temperaturen eingesetzt werden. Der Stahl wird für Gußteile verwendet, die für den Einsatz bei Temperaturen bis -60°C vorgesehen sind.

## Zusammensetzung des Stahls: Ma.-%:

Kohlenstoff	0,09 bis 0,13
Mangan	1,30 bis 1,60
Silizium	0,20 bis 0,35
Titan	0,005 bis 0,02
Aluminium	0,02 bis 0,04
Chrom	max. 0,20
Nickel	max. 0,20
Kupfer	max. 0,20
Molybdän	max. 0,05
Phosphor	max. 0,015
Schwefel	max. 0,015

wobei das Wechselverhältnis von Kohlenstoff und Mangan hierbei in der Gleichung (% Mn) = 8,6/0,343 - (°C) - 0,13 angegeben ist.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Изобретение касается стали с эквивалентом углерода меньше чем 0,41, для отливок, предназначенных для работы при очень низких температурах до  $-60^{\circ}\text{C}$ . Сталь предназначена преимущественно для отливок сферических затворов для газопроводов.

Отливки, предназначенные для работы при низких температурах, до сих пор отливаются из сталей с содержанием углерода 0,15% - 0,19 % весовых и марганца 1,00 - 1,40 % весовых. Отливки из этой стали надо еще дальше обрабатывать и их применение возможно только до температуры  $-40^{\circ}\text{C}$ . Отливки до температуры  $-55^{\circ}\text{C}$  отливаются из сталей, которые содержат еще до 0,5 % весовых кремния и для температур до  $-60^{\circ}\text{C}$  сталь легируется 3 - 5 % весовых никеля.

Стали для отливок, предназначенных для работы при низких температурах, производятся в основных дуговых печах двухшлаковой технологией. Обычно добывается принцип интенсивного углеродистого кипения с целью достаточного обезгаживания ванны. После последней добавки железной окислительной руды в конце окисления выдерживается чистое кипение, обычно 20 - 25 минут. Потом стягивается окислительный шлак и образуется новый шлак из извести и плавикового шпата или боксита. Восстановительный период плавки происходит под новым шлаком обычно при активности кислорода 35 - 80 Рт. Скончательное раскисление обычно производится в ковше алюминием или силикокальцием.

В настоящее время для отливок сферических затворов газопроводов, работающих при температурах до  $-60^{\circ}\text{C}$ , требуется дополнительная характеристика, эквивалент углерода  $C_{\text{экв}}$ , значение которого должно быть меньше чем 0,41.

- 2 -

Этому требованию не удовлетворяет никакая из сталей, применяемых до сих пор для отливок, работающих при температурах  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Эквивалент углерода  $S_{\text{экв}}$  определяется по формуле:

$$S_{\text{экв}} = \% \text{C} + \frac{\% \text{Mn}}{6} + \frac{\% \text{Ni} + \% \text{Cu}}{15} + \frac{\% \text{V} + \% \text{Mo} + \% \text{Cr}}{50}$$

Также требуется, чтобы сталь для указанных отливок имела

следующими механическими свойствами:

прочность при  $\sigma_{\text{B}} (\text{МПа})$  для языка 420-570 и предел текучести  $R_e (\text{МПа})$  сопротивления отрыву 355

тигучесть  $A_5 (\%)$  мин. 25

сужение при разрыве  $Z_{\text{G}} (\%)$  мин. 30

ударная вязкость  $K_{\text{CU}} 3+20 (\text{Jcm}^{-2})$  мин. 80

ударная вязкость при  $K_{\text{CU}} 3-60 (\text{Jcm}^{-2})$  мин. 50

ударная вязкость при  $K_{\text{CU}} 3-60 (\text{Jcm}^{-2})$  мин. 30

Указанные выше значения являются минимальными и не решают проблема, решена сталь согласно изобретению, из сущность которого состоит в том, что сталь содержит примеси в весовых процентах:

углерод 0,8 - 0,95, марганец 0,13, кремний 0,20, молибден 0,05, фосфор 0,02, алюминий 0,025-0,02.

Хром 0,02-0,04, никель 0,20, медь 0,20, фосфор 0,015.

Сера следы, макс. 0,015, алюминий 0,025-0,02.

Хром следы, макс. 0,20, никель следы, макс. 0,20.

Медь следы, макс. 0,20, фосфор следы, макс. 0,015.

Молибден следы, макс. 0,05, фосфор 0,02, никель 0,02.

Фосфор следы, макс. 0,015, никель 0,02, алюминий 0,025.

Сера следы, макс. 0,015, никель 0,02, алюминий 0,025.

Указанные выше значения являются минимальными и не решают проблема, решена сталь согласно изобретению, из сущность которого состоит в том, что сталь содержит примеси в весовых процентах:

углерод 0,8 - 0,95, марганец 0,13, кремний 0,20, молибден 0,05, фосфор 0,02, алюминий 0,025-0,02.

Хром 0,02-0,04, никель 0,20, медь 0,20, фосфор 0,015.

Сера следы, макс. 0,015, алюминий 0,025-0,02.

Хром следы, макс. 0,20, никель следы, макс. 0,20.

Медь следы, макс. 0,20, фосфор следы, макс. 0,015.

Молибден следы, макс. 0,05, фосфор 0,02, никель 0,02.

Фосфор следы, макс. 0,015, никель 0,02, алюминий 0,025.

чем 355 МПа, так одновременно и значение эквивалента углерода С<sub>экв</sub> меньше, чем 0,41.

Когда обеспечится, чтобы предел текучести R<sub>e</sub> произведенной стали был выше чем 355 МПа, то и ударная вязкость при -60°C KCV<sup>-60</sup> будет больше чем 20 Jcm<sup>-2</sup>.

Значение ударной вязкости при -60°C зависит также и от содержания водорода в стали. Когда окислительный шлак устранят раньше всего 6 и позже всего 10 минут после последней добавки кусковой окислительной железной руды или сейчас после окончания кислородного дутья и немедленно образуется новый шлак, пока в ванне еще происходит углеродное кипение, можно получить сталь с никаким содержанием водорода.

Значение ударной вязкости при -60°C зависит также от чистоты стали и ее зернистости. Когда окисление происходит так, чтобы температура ванны в конце окисления находилась в пределах 1580 - 1600°C и не как обычно в широком диапазоне температур 1570 - 1620°C, и в конце окисления произойдет очень интенсивное осадительное раскисление алюминием так, чтобы активность кислорода в ванне упала под 25 ppm /до сих пор активность кислорода в восстановительном периоде плавки обычно находится в пределах 35 - 60 ppm /, возникнут хорошие условия для всплытия включений и получится сталь с отличной чистотой. Одновременно возникнут условия для минимального угла марганца при легировании и низкого угла раскисляющих примесей при окончательном раскислении.

#### Примерное выполнение изобретения:

В основную электрическую дуговую печь с объемом плавки 6т было вложена шихта с химическим составом в весовых процентах: углерод 0,46; марганец 0,68; фосфор 0,026; сера 0,019; хром 0,18; никель 0,11; медь 0,12.

После расплавления шихты был с помощью примеси извести образован шлак и началось окисление углерода примесью кусковой окислительной железной руды. Шлак был в течение всего времени регулирован добавками извести. После достижения содержания углерода в ванне С,09 % весовых было произведено стяжение окислительного шлака и образован новый шлак из извести и боксита. После достижения содержания углерода 0,06 % весовых было про-

- 4 -

изведено интенсивное осадительное раскисление алюминием  $/1,9 \text{ кг.т}^{-1}/$ . Активность кислорода понизилась из 241 ppm до 23 ppm. Шлак был раскислен примесью вылеобразного ферросилиция, содержание окиси железа в шлаке понизилось до 1,1 % весовых. Температура ванны достигла  $1600^{\circ}\text{C}$ . После осадительного раскисления получено ванне следующий химический состав в % весовых: углерод 0,08; марганец 0,18; кремний 0,19; фосфор 0,006; сера 0,01; хром 0,09; никель 0,11; медь 0,12; алюминий 0,071.

Согласно выражению  $\text{Mn}/\text{C} = 6,6 \cdot 0,343 - \text{C}_{\text{экв}}/0,13$  было с учетом требования  $\text{C}_{\text{экв}} = 0,41$  отрегулировано содержание марганца и при температуре  $1610^{\circ}\text{C}$  произведен выпуск в ковш. Скончательное раскисление было произведено в ковше алюминием  $/0,2 \text{ кг.т}^{-1}/$ , ферротитаном /с содержанием 35 % весовых титана/ в количестве  $1 \text{ кг.т}^{-1}$  и силикокальцитом  $/3 \text{ кг.т}^{-1}/$ . Произведенная сталь имела следующий химический состав в % весовых:

углерод	0,11
марганец	1,42
кремний	0,31
фосфор	0,009
серы	0,008

хром 0,09; никель 0,11; медь 0,12; алюминий 0,031

титан 0,02; молибден 0,05

$\text{C}_{\text{экв}}$  0,38

После нормализационного отжига отливок были получены следующие значения механических свойств:

прочность  $R_u = 525 \text{ MPa}$

предел текучести  $R_e = 369 \text{ MPa}$

тягучесть  $A_5 = 31,4 \%$

сужение  $Z = 69,8 \%$

ударная вязкость при  $20^{\circ}\text{C}$   $KCU \cdot 3^{+20} = 169,8 \text{ Jcm}^{-2}$

ударная вязкость при  $-60^{\circ}\text{C}$   $KCU \cdot 3^{-60} = 142,6 \text{ Jcm}^{-2}$

ударная вязкость при  $-60^{\circ}\text{C}$   $KCV \cdot 3^{-60} = 48,2 \text{ Jcm}^{-2}$

241 534

- 5 -

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сталь с эквивалентом углерода меньше чем 0,41 для отливок, предназначенных для работы при очень низких температурах вплоть до  $-60^{\circ}\text{C}$ , отличающаяся тем, что содержит в процентах весовых

углерод	$0,09 - 0,13$	и в отдельных случаях
марганец	$1,30 - 1,60$	Содержание остальных элементов
кремний	$0,20 - 0,35$	в количествах, при которых вспомогательные
титан	$0,005 - 0,02$	стали с повышенной износостойкостью
алюминий	$0,02 - 0,04$	и 0,8% марганца в отдельных случаях 2,0% молибдена
хром	макс. 0,20	и 0,5% кремния, в зависимости от требуемой
никель	макс. 0,20	прочности и износостойкости
медь	макс. 0,20	и 0,1% титана
молибден	макс. 0,05	и 0,05% алюминия
фосфор	макс. 0,012	и 0,05% хрома
серы	макс. 0,015	и 0,05% никеля

причем взаимное весовое отношение содержания углерода и марганца дано выражением

$$\% \text{Mn} / = 6,6 \cdot \% \text{C} + 0,343 - \% \text{C} \cdot 0,13$$

100,0 — пределы

95,0 — пределы

60,0 — пределы

55,0 — пределы

где пределы имеют значение отсутствия синтетического цемента

и содержания марганца в отдельных случаях в количестве

0,13% или 0,18% в зависимости от требуемой

износостойкости и прочности

и 0,1% титана в зависимости от требуемой

износостойкости и прочности

и 0,05% алюминия в зависимости от требуемой

износостойкости и прочности

и 0,05% никеля в зависимости от требуемой